

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 397 444

AF-1  
#7

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 20519**

(54) Procédé de préparation de produits concentrés, facilement dispersables dans des milieux aqueux et/ou organiques, à partir de substances actives difficilement solubles ou insolubles dans l'eau.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>7</sup>). C 09 C 3/00.

(22) Date de dépôt ..... 10 juillet 1978, à 15 h 32 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Suisse le 11 juillet 1977, n. 8.541/77 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 6 du 9-2-1979.

(71) Déposant : Société dite : ROHNER AG PRATTELN, résidant en Suisse.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de préparation de produits concentrés, facilement dispersables dans des milieux aqueux et/ou organiques, sous la forme de poudres ou de granulés s'écoulant librement, donnant peu de poussières, à partir de substances actives difficilement solubles ou insolubles dans l'eau, telles que par exemple des pigments, des colorants, des éclaircissants optiques, des additifs pour matières plastiques, des adjuvants pour textiles, des insecticides, des produits pharmaceutiques, des produits cosmétiques et des substances analogues. L'invention concerne également les produits préparés selon ce procédé, ainsi que l'utilisation de ces produits pour la préparation de dispersions finement divisées des substances actives dans des milieux aqueux ou organiques.

Le procédé selon l'invention est un nouveau développement, présentant des avantages importants, de procédés de préparation de produits facilement dispersables, à partir de colorants ou de pigments, comme décrit par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 923 452 et 3 844 606.

Parmi d'autres, le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 923 452 consiste essentiellement à combiner un colorant ou un pigment insoluble dans l'eau, qui se trouve sous forme très dispersée dans la phase organique d'un système biphasé, constitué par de l'eau et par un solvant organique miscible à l'eau seulement dans une faible mesure, avec une résine support également insoluble dans l'eau et à diminuer le volume de la phase organique en éliminant le solvant par distillation ou en ajoutant de l'eau de telle sorte qu'on peut séparer les particules de produit formées et les débarrasser de l'eau ou du solvant résiduels. Selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 844 806, on peut également mettre en oeuvre ce procédé en utilisant des résines supports solubles dans l'eau, le solvant organique devant être éliminé par distillation.

Pour mener à bien ce procédé connu, c'est-à-dire pour effectuer la préparation de produits parfaits et complètement dispersables, il est important d'utiliser les colorants ou les pigments à combiner avec la résine support en dispersion la plus fine, la plus uniforme et la plus stable possible dans la phase organique. Dans ce but, on broie les colorants ou les pigments au mieux dans l'eau ou dans le solvant organique, ou également dans le système biphasé, avec du sable ou des billes.

Etant donné que la combinaison du colorant ou du pigment finement dispersé avec la résine support se produit dans la phase organique

du système biphasé, il semble très évident et sûr d'effectuer le broyage et par conséquent la dispersion du colorant dans le solvant organique, éventuellement préalablement saturé par de l'eau. En fait, ce mode opératoire est recommandé dans les exemples des brevets mentionnés ci-dessus.

Toutefois, de nombreux colorants et pigments sont obtenus sous la forme de gâteaux de filtration ou de compression aqueux et on doit par conséquent les sécher avant de les broyer, lorsqu'il faut les broyer dans un solvant organique. En outre, le broyage dans un solvant organique, en particulier à l'échelle industrielle, s'accompagne d'un grand nombre de difficultés supplémentaires. On doit ainsi utiliser des broyeurs fermés et, lorsqu'on travaille en circuit fermé, des appareillages en circuit fermé. Les prescriptions de protection et de sécurité imposent des exigences plus élevées dans les ateliers. De plus, la vidange et le nettoyage des installations s'accompagnent d'inconvénients supplémentaires. Il faut en outre ajouter, lors du broyage dans des solvants organiques, des stabilisants et des agents de floculation solubles, tels que des polyurées, des éthers de cellulose ou des polyvinylpyrrolidones alkylées. Ceux-ci restent nécessairement dans les produits, ce qui est indésirable dans de nombreux cas. Dans le cas de produits, qui doivent être dispersables dans des milieux aqueux, il est même impossible d'utiliser des stabilisants qui sont seulement solubles dans des milieux organiques. Enfin, divers colorants et pigments insolubles en milieu aqueux peuvent être plus facilement et plus rapidement broyés par reprécipitation ou par broyage, que dans un milieu organique.

Pour les raisons citées ci-dessus, on a développé le procédé décrit dans les brevets mentionnés ci-dessus, qu'on désigne également par l'expression "procédé de préparation biphasé", afin de pouvoir utiliser des conditions de production plus favorables. Dans ce but, on broie les colorants et les pigments en milieu aqueux. Ceci est décrit et revendiqué dans la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DOS n° 2 653 434.

En effectuant le broyage en milieu aqueux, comme décrit dans cette demande de brevet, on a en effet effectué un progrès important, en particulier en ce qui concerne les exigences se rapportant à l'appareillage, mais on n'a pas pu éliminer tous les inconvénients cités ci-dessus. En outre, ce procédé s'accompagne de difficultés supplémentaires, liées au

br yage en milieu aqueux, qu'on ne rencontre pas lors du broyage dans la phase organique.

Pour préparer des dispersions stables, concentrées et cependant s'écoulant encore librement, en milieu aqueux, il faut utiliser  
5 comme on le sait des agents dispersants solubles dans l'eau. Parmi les agents dispersants solubles dans l'eau connus les plus actifs, on citera les produits de condensation des acides naphthalènesulfoniques avec le formaldéhyde, tel que le produit vendu sous le nom de "Tamol NNOK" (fabriqué par les Sociétés BASF, Rohm & Haas), en outre des produits de condensation non  
10 ionogènes d'oxyde d'éthylène avec des phénols ou des alcools gras, ainsi que des mélanges de produits de condensation d'acides naphthalènesulfoniques avec le formaldéhyde et des produits de condensation non ionogènes d'oxyde d'éthylène avec des phénols ou des alcools gras. Les dispersions aqueuses préparées avec ces agents dispersants sont cependant couramment  
15 thixotropiques, et ceci en particulier lorsqu'elles ne contiennent que des quantités faibles, c'est-à-dire moins de 5 % en poids, d'agents dispersants. Cela signifie que ces dispersions ne s'écoulent librement que si on les agite de façon intensive. Cette condition est en effet remplie dans les broyeurs et les récipients de traitement utilisés dans les unités de  
20 production, mais pas dans les conduites, par exemple entre les broyeurs et les récipients de traitement. Ces dispersions se solidifient par conséquent dans les conduites pour former une bouillie épaisse, ce qui conduit à des obstructions trop difficiles à éliminer. On ne peut éliminer ces obstructions qu'en diminuant de façon importante et indésirable la concentration des dispersions ou en augmentant la concentration des agents dis-  
25 persants utilisés par broyage. L'augmentation de la concentration des agents dispersants entraîne cependant par ailleurs des difficultés indésirables. Par exemple, la formation du système biphasé, dans lequel doit se produire la combinaison du colorant ou du pigment finement dispersé avec la  
30 résine support, à partir du milieu aqueux et du solvant organique, devient très difficile ou, dans certaines circonstances, même complètement impossible. Le passage du colorant ou du pigment finement dispersé dans la phase organique du système biphasé, qu'on désigne également par l'expression "procédé Flushing", se produit de la même manière de façon incomplète,  
35 pour une concentration élevée des agents dispersants. Pour mettre en oeuvre le procédé "Flushing" de façon complète, on peut utiliser des auxiliaires particuliers, ce qui peut nuire à la qualité de la dispersion de colorant

ou de pigment. En général, des quantités plus importantes de colorants ou de pigments sont en outre retenues dans la phase aqueuse, qui présente une teneur élevée en agent dispersant, ce qui diminue la teneur en colorant ou en pigment du produit. On peut de plus isoler les colorants ou les pigments retenus dans la phase aqueuse, lors de l'isolement des produits, ce qui nuit à l'aptitude à la redispersion complète des produits.

Un autre problème à souligner, qu'on rencontre lors du broyage en phase aqueuse, selon la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne mentionnée ci-dessus, est que, comme mentionné ci-dessus, un grand nombre de colorants et de pigments sont plus faciles à broyer en milieu aqueux qu'en milieu organique, mais qu'il existe également de nombreux colorants et pigments importants qu'on ne peut pas du tout broyer en milieu aqueux, ou seulement en présence de quantités d'agents dispersants si importantes que la formation du système biphasé, absolument nécessaire pour le procédé, n'est plus du tout possible. On ne peut par conséquent pas traiter, ou seulement très difficilement, selon le procédé de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne mentionnée ci-dessus, de tels colorants ou pigments. Comme exemples de tels pigments, qu'on ne peut pas traiter, ou seulement très difficilement, on citera les phtalocyanines chlorées de cuivre ainsi que différents types de noir de fumée.

La demanderesse a découvert qu'il est possible d'éliminer complètement, de manière surprenante, tous les inconvénients mentionnés ci-dessus, liés au broyage en milieu aqueux, sans perdre les avantages du broyage en milieu aqueux, lorsqu'on effectue le broyage des substances actives, en particulier de colorants, de pigments insolubles dans l'eau ou d'éclaircissants optiques insolubles dans l'eau, en utilisant certains adjuvants de broyage. Comme adjuvants de broyage, on ne peut pas utiliser des agents dispersants classiques, mais seulement les sels présent sous forme dissoute de résines acides, c'est-à-dire des polymères présentant des groupes acides, tels que des groupes carboxyle et sulfo. On préfère en particulier les sels solubles dans l'eau de résines synthétiques insolubles dans l'eau, qui dérivent de l'acide maléique ou de l'acide fumarique ou de leurs dérivés, tels qu'esters, hémiesters et anhydride de l'acide maléique, les acides mono- et dialkylmaléiques, l'acide fumarique et les acides mono- et dialkylfumariques, en particulier les sels d'ammonium ou de métaux alcalins des produits de condensation de l'acide maléique avec un acide résinique et au moins un alcool polyvalent ou les sels d'ammonium ou de métaux alcalins

de copolymérisats de l'acide maléique avec au moins un composé à insaturation léfinique. La demanderesse a en outre découvert que ce procédé convient non seulement pour les colorants, les pigments insolubles dans l'eau et les éclaircissants optiques insolubles dans l'eau, mais également pour  
5 d'autres substances actives difficilement solubles à insolubles dans l'eau, qu'il est préférable de disperser en milieu aqueux, telles que par exemple les naphthols, les bases de colorants et d'autres produits intermédiaires pour colorants, ainsi que les adjuvants pour textiles, les  
10 additifs pour matières plastiques, les herbicides, les insecticides, les produits pharmaceutiques, les produits cosmétiques et les produits chimiques analogues. On a enfin également établi que la fragmentation des substances actives peut se produire non seulement par broyage, c'est-à-dire par voie mécanique, mais également par voie chimique, par exemple par reprécipitation ou par combinaison de fragmentation mécanique et de fragmentation  
15 chimique.

Le procédé selon l'invention est par conséquent caractérisé en ce qu'on fragmente au moins une substance active, difficilement soluble à insoluble dans l'eau, en présence d'un sel d'une  
résine acide, existant sous forme dissoute, comme adjuvant de broyage, par  
20 voie mécanique et/ou chimique en milieu aqueux, jusqu'à ce qu'on atteigne une taille moyenne de particules inférieure à 5 microns, on ajoute, pendant ou après la fragmentation, au moins un solvant organique présentant une solubilité limitée d'au moins 1 % en milieu aqueux et formant avec le milieu aqueux un système biphasé, on traite le système biphasé formé, en mélangeant  
25 vigoureusement, avec au moins une substance support de poids moléculaire élevé, difficilement soluble à insoluble dans l'eau, on diminue le volume de la phase organique, qui contient la substance (ou les substances) support(s) et la substance (ou les substances) active(s), en ajoutant encore de l'eau, de telle sorte que les particules de produit formées ne soient plus collantes  
30 et puissent être facilement séparées, on sépare les particules et on lave les particules séparées par de l'eau, on les sèche éventuellement afin d'éliminer la phase aqueuse contenant le solvant.

La substance active (ou les substances actives) doit (doivent), comme mentionné, être difficilement soluble à insoluble dans l'eau à température ambiante. Les substances actives qui ne sont pas organophiles, telles que par exemple le dioxyde de titane, ne conviennent cependant pas pour le  
35 procédé selon l'invention, car elles ne pénètrent pas dans la phase organique

lorsqu'on agite vigoureusement le système biphasé. On peut rendre de telles substances actives organophiles, par exemple en les recouvrant par une résine synthétique.

5                   Lorsqu'on utilise comme substance active des poudres de pigment difficilement mouillables et/ou volumineuses, il peut être avantageux d'ajouter, lors de la fragmentation, des agents dispersants et/ou mouillants non ionogènes ou anioniquement actifs, tels que par exemple des alkylnaphtalènesulfonates, des naphthylméthanedisulfonates et des produits de condensation d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène l'un avec  
10 l'autre ou avec des amines, des phénols ou des alcools supérieurs, en particulier des alcools gras. On peut utiliser ces agents mouillants et/ou dispersants en quantité de 0,5 à 5 % en poids, par rapport à la substance active (ou aux substances actives) à broyer.

15                   Le procédé selon l'invention comprend ainsi trois étapes essentielles et caractéristiques :

- 1) la fragmentation de la substance active (ou des substances actives) en milieu aqueux, en présence de l'adjuvant de broyage pouvant être utilisé selon l'invention,
- 2) la combinaison de la substance active fragmentée (ou des substances actives fragmentées) avec la substance support (ou les substances supports) dans la phase organique du système biphasé, et
- 3) l'isolement du produit par diminution du volume de la phase organique, par addition d'eau, le solvant passant peu à peu dans l'eau ajoutée.

25                   Comme adjuvant de broyage, on utilise selon l'invention des sels légèrement solubles dans l'eau de résines acides. Comme exemples de tels sels, on citera les sels de métaux alcalins, mais en particulier les sels d'ammonium, des résines acides et les sels d'amines solubles dans l'eau de faible poids moléculaire, telles que l'éthylamine, la diéthanolamine, la diméthylcyclohexylamine ou la morpholine, et des résines acides.  
30 Comme résines acides insolubles dans l'eau, on citera tout d'abord, sous la forme de l'acide libre, les acides résiniques et leurs dérivés, dont le poids moléculaire est supérieur à 500. De nombreuses résines acides de ce type sont décrites, par exemple, dans l'ouvrage ["Karstens Lackrohstoff-Tabellen", 6. Auflage, C.R. Vincentz, Hannover 1976]. Les acides résiniques  
35 de poids moléculaire trop élevé, par exemple supérieurs à 50 000, sont moins appropriés, car les adjuvants de broyage de ce type possèdent une viscosité intrinsèque trop élevée, de telle sorte que le mélange constitué par la subs-

tance active (ou les substances actives) à fragmenter, les adjuvants  
 de broyage et le milieu aqueux est trop épais. Il est avantageux d'utiliser des acides résiniques dont le poids moléculaire est compris entre  
 1 000 et 10 000. On peut en particulier utiliser par exemple les sels  
 5 solubles dans l'eau de copolymérisats ou de produits de condensation de  
 l'acide maléique ou de dérivés de l'acide maléique qui peuvent être présents  
 lors de la fragmentation en quantités de 0,5 à 20 % en poids, de préférence  
 de 1 à 20 % en poids, par rapport à la substance active (ou aux substances  
 actives), en particulier les sels d'ammonium ou de métaux alcalins de copo-  
 10 lymérisats de l'acide maléique, ou de dérivés de l'acide maléique, avec  
 des composés à insaturation oléfinique, de préférence de faibles poids molé-  
 culaire, tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, le diisobutylène,  
 les esters vinyliques, les éthers vinyliques, le chlorure de vinyle ou le sty-  
 rène, ou des sels d'ammonium ou de métaux alcalins de produits de condensation  
 15 (de préférence solubles dans les alcools) de l'acide maléique, ou de dérivés  
 de l'acide maléique, avec des acides résiniques et des polyalcools,  
 par exemple des esters mixtes de l'acide abiétique, de l'anhydride maléique  
 et du pentaérythritol. Ces copolymérisats et ces produits de condensation  
 ont de préférence un poids moléculaire compris entre 500 et 20 000 et un  
 20 indice d'acide d'au moins 100. Les résines acides de ce type sont les produits  
 vendus sous le nom de "Alresat" (fabriqué par la Société Reichold-Albert) et  
 sous le nom de "Pentalyn" (fabriqué par la Société Hercules).

On effectue généralement la fragmentation pour une concen-  
 tration de substance active comprise entre 20 et 60 % en poids, par rapport  
 25 au milieu aqueux, par broyage humide avec du sable, des billes ou des  
 cylindres. La fragmentation chimique, par exemple par reprécipitation, convient  
 surtout pour les substances actives solubles dans les alcalis. On peut par  
 exemple dissoudre ces substances actives, à une concentration élevée,  
 dans des alcalis aqueux, contenant un adjuvant de broyage pouvant être uti-  
 30 lisé selon l'invention, et les précipiter, avant ou après la formation du  
 système biphasé, en ajoutant un solvant organique approprié et de l'acide.  
 Ce mode de réalisation ne peut être mise en oeuvre, comme indiqué, que  
 pour les substances actives solubles dans les alcalis, et présente égale-  
 ment l'inconvénient que la résine acide, dont on a utilisé le sel soluble  
 35 dans l'eau comme adjuvant de broyage, précipite également et reste dans le  
 produit. Cet effet n'est pas toujours souhaitable et n'a pas lieu si on  
 effectue le broyage en présence de l'adjuvant de broyage.



La concentration de l'adjuvant de broyage peut varier de façon importante lors de la fragmentation. La concentration la plus appropriée est celle qui engendre un abaissement optimal de la viscosité du mélange constitué par la substance active (ou les substances actives) à fragmenter, l'adjuvant de broyage et le milieu aqueux, la taille des particules de substance active recherchée devant être prise en considération par des essais préalables. Cette concentration dépend non seulement de la taille de particules recherchée, mais également de la substance active (ou des substances actives) à fragmenter et est comprise en général entre environ 1 et 20 % en poids, par rapport à la substance active (ou aux substances actives) à fragmenter. On peut en effet utiliser des quantités plus importantes de l'adjuvant de broyage, mais cet adjuvant de broyage est perdu lorsqu'il ne sert pas simultanément comme substance support ; dans ce dernier cas, il est reprécipité par l'acide après la fragmentation et passe dans la phase organique ("flushing").

La phase aqueuse peut déjà contenir pendant la fragmentation, outre l'adjuvant de broyage, une certaine quantité de solvant organique, par exemple être saturé par celui-ci. On effectue cependant de façon avantageuse la formation de la deuxième phase, en ajoutant du solvant (supplémentaire) après la fragmentation et éventuellement après filtration de la dispersion aqueuse obtenue lors de la fragmentation. Le volume de la phase organique est de préférence suffisamment important pour permettre l'absorption de la substance active (ou des substances actives) et de la substance support (ou des substances supports), selon une dispersion optimale, et pour que cette phase organique reste en outre liquide jusque pâteuse, de telle sorte qu'il soit possible de mélanger la substance active (ou les substances actives) et la substance support (ou les substances supports) en agitant ou en secouant, sans difficulté. Cette condition est en général remplie lorsque le volume de la phase organique et le volume total de la substance active (ou des substances actives) et de la substance support (ou des substances supports) sont égaux. Si on constate qu'il n'y a pas suffisamment de solvant organique, on peut facilement ajouter d'autres solvants organiques. Si on a trop de solvant organique, cela ne nuit pas à la mise en oeuvre du procédé, mais cela n'est pas économique.

On peut délayer la substance de support (les substances supports), après la fragmentation, avant ou après l'addition du solvant pour former la deuxième phase, ou également les dissoudre ou les disperser

dans le solvant organique à ajouter. Il n'est cependant pas souhaitable que la substance support (les substances supports) soit (soient) déjà contenue(contenues) dans le milieu aqueux pendant la fragmentation, car cela ralentit le déchiquetage et perturbe la filtration de la dispersion, éventuellement après séparation des agents de broyage utilisés.

Lorsqu'on a complètement éliminé la substance active (les substances actives) et la substance support (les substances supports), par agitation vigoureuse de la phase aqueuse, homogénéisé la phase organique, qui contient la substance active (les substances actives) et la substance support (les substances supports) et séparé la phase aqueuse de façon limpide de la phase organique, on peut commencer à ajouter de l'eau supplémentaire pour diminuer le volume de la phase organique. On peut favoriser ce processus en agitant ou en secouant. L'intensité de l'agitation ou des secousses dépend de la facilité avec laquelle le solvant passe des particules du produit dans la phase aqueuse et de la forme sous laquelle on veut obtenir le produit, c'est-à-dire sous la forme d'une poudre à grains très fins ou sous la forme d'un granulé relativement grossier. En général, les produits présentant une taille de particules comprise entre environ 10 et 100 microns sont particulièrement avantageux. Si on agite ou on secoue trop fortement, après une diminution poussée du volume de la phase organique, le produit obtenu peut éventuellement présenter une teneur trop élevée en matériau à grain fin. La séparation du produit est alors plus difficile. En outre, ces produits ont tendance à se réduire en poussière très fine. Si on ne peut pas éliminer la fraction à grain fin par passage au tamis. Plus la différence entre la concentration du solvant dans la phase organique et la concentration du solvant dans la phase aqueuse est grande, plus le passage du solvant organique dans la phase aqueuse est rapide. Une agitation ou des secousses vigoureuses ne conviennent pas si bien pour accélérer la diminution du volume de la phase organique que la séparation de la phase aqueuse, par exemple par décantation ou essorage, ou en agitant ou en secouant la phase organique séparée avec de l'eau fraîche. La meilleure manière d'éliminer les dernières traces de solvant consiste à laver le produit par l'eau, sur un entonnoir-filtre ou sur un filtre-presse. Il ne faut en aucun cas déjà filtrer le produit lorsqu'il contient encore tant de solvant que ces particules sont encore molles et collent, lorsqu'on les sépare, par exemple sur l'entonnoir-filtre. On ne peut séparer les particules de produit que lorsque elles sont suffisamment durcies et suffi-

sement exemptes de solvant pour qu leur forme reste inchangée. On peut les sécher selon des procédés classiques, de préférence sous vide.

Dans le procédé selon l'invention, on peut transformer les substances actives en produits, qu'on peut disperser facilement aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu organique. Les substances actives, qu'on utilise en général sous la forme de dispersions en milieu aqueux, sont par exemple des herbicides, des insecticides, des produits cosmétiques, des produits pharmaceutiques, ainsi que des adjuvants pour textiles. Les substances actives utilisées, qui sont aussi bien dispersables en milieu aqueux qu'en milieu organique, sont par exemple des additifs pour matières plastiques, des éclaircissants optiques et des produits intermédiaires de colorants, mais en particulier des colorants et des pigments.

Comme exemples de produits intermédiaires pour colorants, on citera par exemple les arylures d'acide acétique, les arylures d'acides o-hydroxycarboniques aromatiques, la pyrazolone, l'aminopyrazole et les amines aromatiques.

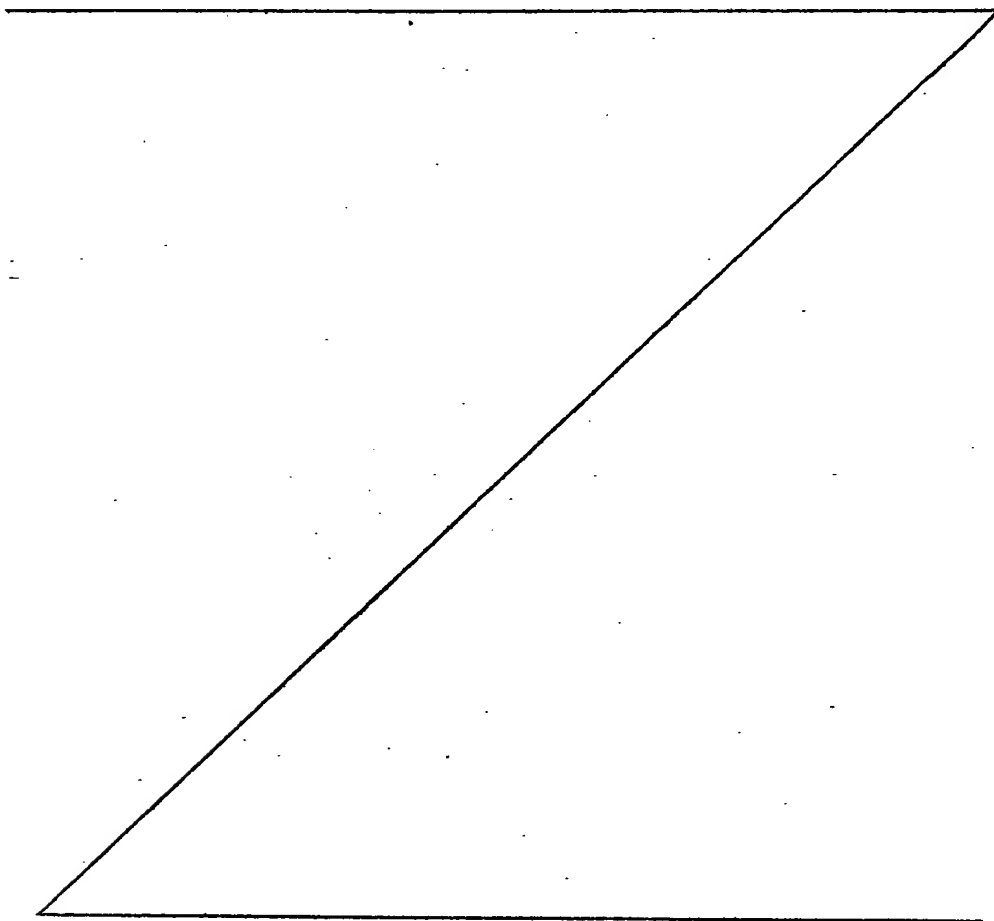
Comme colorants, on citera tout d'abord les colorants pour cuve et les colorants pour dispersion exempts d'agents de coupage et d'agents dispersants solubles dans l'eau. Ces colorants peuvent présenter les constitutions les plus diverses. Les colorants pour dispersion peuvent, par exemple, être des dérivés du type naphthoquinone, du type anthraquinone, des colorants azoïques, des composés hétérocycliques, tels que les quinophtalones, les thiazolanthrones, les anthrapyrimidines ou les naphthalimides, ainsi que des colorants de type stilbène ou des colorants nitrés. Comme exemples de colorants pour cuve, on citera les colorants indigoïdes, thioindigoïdes ou anthraquinoïdes, ainsi que différents composés polycycliques et hétérocycliques, tels que l'anthanthrone, la dibenzanthrone, la flavanthrone et l'indanthrone.

Comme exemples de pigments, on citera des pigments inorganiques, tels que le noir de fumée et les oxydes métalliques, ainsi que des pigments organiques, tels que ceux décrits par exemple dans l'ouvrage "Farbe et Lack" 80, 1044 à 1053 (1974). Comme exemples de pigments particulièrement importants, on citera les pigments de type naphthol, ainsi que des composés hétérocycliques, tels que les quinacridones, les pérylèneimides et les phthalocyanines.

Comme solvants organiques, on peut utiliser dans le procédé selon l'invention tous les solvants organiques qui possèdent une solubilité limitée en milieu aqueux d'au moins 1 % et qui forment avec le milieu aqueux

un système biphasé. Pour des raisons d'économie, il est souhaitable que la solubilité du solvant dans le milieu aqueux soit la plus grande possible. Une solubilité supérieure à 50 % est cependant indésirable.

Il peut s'agir de solvants, qui présentent une solubilité partielle d'au moins 1 %, de préférence de 10 à 50 % dans l'eau. Comme exemples de tels solvants, on citera les hydrocarbures chlorés, tels que le chlorure de méthylène, les nitriles, tels que l'acrylonitrile, les nitroalcanes, tels que le nitrométhane et le nitroéthane, les aldéhydes, tels que le furfural, les éthers, tels que le 2-phénoxyéthanol, les esters, tels que l'acétate d'éthyle, les cétones, tels que la méthyléthylcétone ou la méthoxyhexanone, les alcools, tels que le n-butanol, le sec-butanol et l'isobutanol, ainsi que l'acétate de 2-éthoxyéthyle.



Mais si le milieu aqueux contient un électrolyte, par exemple du chlorure de sodium, on peut aussi utiliser des solvants qui sont totalement miscibles avec l'eau pure, mais qui ont une solubilité limitée d'au moins 1 %, de préférence de 10 à 50 %, dans l'eau contenant un électrolyte.

5 Des exemples de ces solvants sont le tertio-butanol, l'acétate de 2-méthoxy-éthyle, le carbonate d'éthylène, l'acétylacétone, l'hydroxyacétone et le diacétonalcool.

On préfère comme solvants les alcools, les éthers, les esters et les cétones. On peut aussi utiliser des mélanges de solvants organiques, par exemple de ceux mentionnés ci-dessus.

On peut citer comme substances de support les substances organiques de poids moléculaire élevé, peu solubles à insolubles dans l'eau, les plus diverses, qui peuvent être d'origine semi-synthétique ou totalement synthétique. Elles sont de préférence amorphes et thermoplastiques et possèdent un poids moléculaire de plus de 350, en particulier de plus de 1000. Elles peuvent être dans les conditions normales liquides à semblables au miel, comme par exemple l'acétate de saccharose, mais elles sont de préférence solides dans les conditions normales. Des exemples de ces matières de support sont les polyoléfines, les polyamides, les polyuréthanes, les polyester, les composés polyvinyliques, les composés acryliques, les copolymères d'oléfines, les copolyamides, les copolyuréthanes, les copolyesters, les copolymères de composés vinyliques et acryliques, ainsi que les esters et éthers de polysaccharides, en particulier les esters et éthers de la cellulose. Des matières de support préférées sont les esters et éthers de la cellulose, les acétals polyvinyliques, les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle ainsi que les dérivés de l'acide résinique. Mais on peut aussi mentionner comme matières de support les résines synthétiques acides ou basiques qui sont facilement et rapidement transformées par des sels, des acides ou des bases, tels que les alcalis ou, en particulier, les amines solubles dans l'eau, en une forme soluble dans l'eau. Les produits qui contiennent ces matières de support peuvent être utilisés dans des milieux aqueux ou hydro-organiques pour la préparation de dispersions stables très fines. Des matières de support particulièrement intéressantes sont les dérivés des acides résiniques, tels que l'acide abiétique, et les produits de condensation ou les copolymères de l'acide maléique ou des dérivés de l'acide maléique, tels qu'ils ont été mentionnés plus haut comme résines acides, dont les sels solubles dans l'eau peuvent être utilisés comme adjuvants de broyage. Elles peuvent être utilisées comme matières de support

sous forme des acides libres insolubles dans l'eau ; lorsque l'on utilise leurs sels solubles dans l'eau comme adjuvants de broyage, on peut aussi précipiter l'acide libre dans un système à deux phases à partir de ces sels par addition d'acide et le faire passer dans la phase organique. On  
5 peut aussi utiliser la même résine acide, d'abord sous forme d'un sel soluble dans l'eau comme adjuvant de broyage, et ensuite sous forme de l'acide libre peu soluble à insoluble dans l'eau comme matière de support. En général, il est néanmoins plus avantageux de n'ajouter la quantité principale de la  
10 matière de support qu'après le broyage. Mais, le poids moléculaire préféré de 500 à 20 000, en particulier de 1 000 à 10 000, indiqué ci-dessus pour les agents de broyage, n'est pas valable pour la matière de support. Les composés de poids moléculaire élevé sont également utilisables, et même particulièrement appropriés, comme matières de support. Les résines acides de poids moléculaire élevé peuvent être combinées avec des résines acides  
15 de bas poids moléculaire dont les sels solubles dans l'eau sont des adjuvants de broyage particulièrement préférés. Les adjuvants de broyage sont de préférence précipités sous forme d'acides libres par addition d'acide après la formation du système biphasé et transférés dans la phase organique.

20 Les produits obtenus selon l'invention contiennent en général 20 à 95 % en poids, de préférence 50 à 80 % en poids, de la (ou des) substance(s) active(s) finement dispersée(s) et 5 à 80 % en poids, de préférence 20 à 50 % en poids, de la (ou des) matière(s) de support, qui est (ou qui sont) de préférence soluble(s) dans le milieu d'utilisation des produits, ou  
25 bien que l'on peut facilement transformer en une forme soluble dans le milieu d'utilisation. La limite supérieure de la teneur en substance active dépend de la dispersibilité de la substance active, une certaine marge de sécurité pouvant être utilisée du point de vue de la reproductibilité de la dispersion. De trop fortes teneurs en matière de support ne sont pas  
30 économiques et peuvent être gênantes. Les produits obtenus selon l'invention sont, comme on l'a déjà dit, des poudres ou granulés donnant peu de poussière et s'écoulant bien, qui sont facilement et totalement dispersables dans les milieux aqueux et/ou organiques. C'est surtout leur dispersibilité facile et totale bien reproductible dans les milieux d'uti-  
35 lisation qui est intéressante pour opérer dans des conditions sûres et rationnelles. La stabilité et l'aptitude au stockage des produits sont également importantes.

Les produits obtenus selon l'invention peuvent être uti-

lisés pour les applications les plus diverses. Par exemple, on peut les introduire en agitant dans un milieu aqueux ou organique, tel que l'eau ou un solvant organique, pour préparer une dispersion de base finement dispersée à haute concentration de la (ou des) substance(s) active(s) dans le milieu. Ceci est surtout avantageux si le milieu contient de l'eau et des diluants de la (ou des) substance(s) de départ. On peut préparer des dispersions de base fortement concentrées stables de ce type, par exemple, à partir de produits qui contiennent comme substances actives des insecticides, des herbicides, des produits cosmétiques, des produits pharmaceutiques, des intermédiaires de colorants ou des éclaircissants optiques, et ces dispersions facilitent l'utilisation de la ou des matières de support. La préparation de ces dispersions de base à partir de produits qui contiennent des colorants ou des pigments comme substance (ou substances) active(s) et qui doivent être utilisés pour la teinture ou l'impression de textiles peut également être avantageuse. Les dispersions de base peuvent contenir également des substances optiques auxiliaires, telles qu'agents épaississants, agents réticulants, catalyseurs, etc.

Les produits qui contiennent des additifs pour matières plastiques comme substance (ou substances) active(s), ainsi que les colorants, et en particulier les pigments, pour la teinture de matières plastiques ou l'impression de structures planes, telles que papiers et feuilles, sont dispersés au mieux directement dans le milieu aqueux ou organique qui est en général un milieu organique, tel qu'une solution ou masse fondue. Les encres d'impression ont habituellement pour le reste une composition telle qu'elles peuvent être considérées comme une sorte de dispersion de base. Les produits obtenus selon l'invention sont appropriés tout particulièrement pour la préparation d'encres d'impression fortement concentrées, car ils contiennent un minimum de matière(s) de support et ils ont donc une viscosité propre minimale, mais ils peuvent néanmoins être dispersés facilement et totalement sans dépense technique particulière. Tandis que les encres d'impression aqueuses, qui contiennent des colorants de dispersion, des produits intermédiaires ou des pigments, peuvent être utilisées surtout pour l'impression classique de textiles, de papiers ou de feuilles, les encres d'impression organiques servent en général surtout pour l'impression de papiers et de feuilles, par exemple pour la préparation de supports intermédiaires pour le procédé d'impression par transfert.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages s'entendent en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

On introduit lentement 100 parties de phtalocyanine cuivrique chlorée dans 100 parties d'une solution de 5 parties d'ammoniaque concentrée et 10 parties d'une résine de maléate, vendue par la société Reichhold-Albert sous le nom de "Alresat KM 140", dans 135 parties d'eau et on broie dans un broyeur avec 400 parties de billes d'oxyde de zirconium d'un diamètre d'environ 2 mm, jusqu'à ce que la dimension de particules soit essentiellement inférieure à 1  $\mu$ . Après séparation et filtration de la dispersion ainsi obtenue, on ajoute une solution de 50 parties d'éthylcellulose dans 400 parties de sec-butanol saturé d'eau et on agite vigoureusement jusqu'à ce qu'il se forme un mélange totalement homogène. On ajoute ensuite de l'eau en agitant encore jusqu'à ce que la phase organique commence à se décomposer en particules friables. On laisse déposer, on décante la phase aqueuse surnageante, on complète avec de l'eau fraîche et on agite jusqu'à ce que les particules de granulé aient un diamètre d'environ 200  $\mu$ . On essore ensuite le produit, on lave à l'eau et on sèche en étuve sous vide à 60°C.

Le produit se disperse très bien en encres d'impression pour papier, qui contiennent des alcools ou des cétones comme solvants et des éthers ou esters de cellulose comme agents épaississants.

Pour la préparation des auxiliaires de broyage, on peut aussi utiliser avec des résultats également bons les produits Alresat KM 118, KM 400 et KM 440 de la société Reichhold-Albert, Hercules Resin B 106, Pentalyn 255 et Pentalyn 261 de la société Hercules, ou une résine SMA de la société ARCO Chemical Company, au lieu de Alresat KM 140. Au lieu d'ammoniac, on peut également utiliser des quantités équivalentes d'éthylamine, de morpholine, de diéthanolamine ou de diméthylcyclohexylamine.

On obtient aussi des produits également bons lorsqu'on utilise comme matière de support l'éthylhydroxyéthylcellulose, l'acétylcellulose soluble dans l'éthanol, l'acétobutyrate de cellulose ou l'acétopropionate de cellulose au lieu d'éthylcellulose.

Si l'on utilise l' $\alpha$ - ou  $\beta$ -phtalocyanine de cuivre au lieu du pigment utilisé ci-dessus, on obtient des produits de qualité analogue.

Si l'on ajoute lors du broyage 1 à 5 parties de naphthalènesulfonate d'isopropyle, de dinaphtylméthanedisulfonate ou d'un produit de condensation de 16 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'un mélange d'alcool oléylique et d'alcool stéarylique, l'introduction avec agitation du pigment finement pulvérisé volumineux est très facilitée et l'air se dégage plus



facilement du mélange de pigment, auxiliaire de broyage et milieu aqueux. Cette mesure est recommandable d'une manière très générale avec les substances actives difficilement mouillables et volumineuses.

#### EXEMPLE 2

On introduit lentement 30 parties de noir de fumée Printex A/G de la société Degussa dans 70 parties d'une solution ammoniacale à 5 % d'une résine de maléate Hercules Resin B 106 et on broie le mélange avec 200 parties de billes de verre jusqu'à ce que la dimension de particules soit au maximum de 1  $\mu$ . Après séparation des corps de broyage, on recouvre le mélange avec une dispersion de 20 parties de poudre de polyacrylonitrile dans 80 parties de 4-méthoxy-4-méthyl-2-pentanone, on agite vigoureusement jusqu'à un mélange homogène, on dilue lentement par l'eau jusqu'à ce que le produit se décompose en granulés fins, on laisse déposer, on décante la phase aqueuse surnageante, on complète avec de l'eau fraîche, on laisse reposer quelque temps et on essore le produit, on lave et on sèche.

On obtient un produit qui est très approprié pour la teinture dans la masse du polyacrylonitrile à partir d'une dispersion dans le diméthylformamide.

On peut également utiliser comme solvant organique la méthyléthylcétone, l'acétonylacétone ou la cyclohexanone au lieu de la 4-méthoxy-4-méthyl-2-pentanone.

Si l'on utilise comme substance de support une poudre de polyéthylène, de polypropylène, de polyamide ou de téréphtalate de polyéthylène au lieu de poudre de polyacrylonitrile et on opère par ailleurs comme décrit ci-dessus, on obtient des produits qui sont très appropriés pour la teinture dans la masse de fibres à partir des résines utilisées comme substances de support.

Au lieu du pigment de noir de fumée mentionné ci-dessus, on peut aussi utiliser d'autres pigments de noir de fumée, tels que le pigment Printex 300 de la Société Degussa et les produits Philblack O ou Raven 1200. On obtient des produits d'un très bon brun avec le pigment Pigmentbraun 2R, d'un très bon jaune avec la flavanthrone et d'un très bon rouge avec le pigment Cromophthalscharlach R de la Société Ciba-Geigy, qui ont une très bonne dispersibilité et une intensité de teinture, une brillance et une transparence élevées.

#### EXEMPLE 3

On broie 75 parties de  $\beta$ -phtalocyanine cuivrique dans 50 parties d'une solution ammoniacale à 5 % de résine Alresat KM 140 (de la société

Reichhold-Albert) avec 200 parties de billes de verre de 2 mm de diamètre, jusqu'à ce que la dimension moyenne de particules soit inférieure à  $1\ \mu$ . Après séparation des corps de broyage, on recouvre avec une dispersion de 40 parties d'un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle dans 100 parties d'acétate de 2-éthoxyéthyle, on homogénéise au moyen d'un agitateur à disques dentés, on dilue lentement par l'eau en agitant doucement jusqu'à granulation, on décante la phase aqueuse, on complète avec de l'eau fraîche, on laisse reposer pendant quelque temps, on essore le produit, on le lave à l'eau et on le sèche.

Le produit obtenu est tout à fait approprié pour la teinture dans la masse de fibres de chlorure de polyvinyle ou également pour la pigmentation de vernis de résines acryliques. On obtient aussi des produits de qualité analogue avec les pigments mentionnés dans les exemples 1 et 2.

#### EXEMPLE 4

On broie 50 parties de pigment jaune C.I. 111 (Colour Index) dans 50 parties d'une solution ammoniacale à 5 % de résine Alresat KM 140 (Société Reichhold-Albert) avec 200 parties de billes d'oxyde de zirconium jusqu'à ce que l'on atteigne une dimension de particules d'environ  $1\ \mu$  et, après séparation des corps de broyage, on recouvre le mélange avec une bouillie de 25 parties d'un polyvinylbutyral, vendu par la Société Hoechst sous le nom de Mowital B30H, dans 100 parties d'isobutanol. On homogénéise dans un mélangeur domestique, vendu sous le nom de Turmix, à lames tournantes en X, on dilue lentement par l'eau jusqu'à ce qu'il se produise une granulation, on décante la phase aqueuse, on la remplace par de l'eau fraîche, on agite jusqu'à ce que l'on atteigne la dimension de granulés désirée, on essore le produit, on le lave à l'eau et on le sèche.

Le produit obtenu est approprié pour l'impression de papiers avec des couleurs d'impression qui contiennent des polyvinylbutyraux ou des esters ou éthers de cellulose.

On obtient aussi des produits de qualité analogue si l'on utilise, au lieu de Mowital B30H, une égale quantité d'éthylcellulose ou d'acétobutyrate de cellulose soluble dans l'éthanol comme matière de support, et on procède par ailleurs comme décrit ci-dessus.

#### EXEMPLE 5

On mélange 50 parties d'un pigment vendu par la Société Hoechst, sous le nom de Permanentgelb HR, avec 50 parties d'une solution hydro-ammoniacale à 10 % de résine Alresat KM 140 (de la Société Reichhold-Albert) et

on broie avec 200 parties de billes d'oxyde de zirconium jusqu'à une dimension de particules d'environ  $1\ \mu$ . Après séparation des billes, on recouvre la dispersion avec 100 parties d'une solution à 10 % de résine de styrène-maléate d'un poids moléculaire de plus de 30 000, vendue par la Société Van Baerle sous le nom de SMAC A, dans la méthyléthylcétone, on neutralise et on dilue lentement par l'eau jusqu'à granulation. On remplace la phase aqueuse par de l'eau fraîche, on laisse reposer pendant quelque temps, on essore le produit, on le lave et on le sèche.

Le produit obtenu peut être dispersé facilement et totalement en solution aqueuse alcaline et être utilisé sous cette forme pour la pigmentation du papier ou de colorants de dispersion ou pour la teinture dans la masse de fibres de cellulose régénérée.

On obtient aussi des produits de qualité analogue avec d'autres pigments, par exemple ceux mentionnés dans les exemples précédents.

#### EXEMPLE 6

On broie 50 parties de 1-amino-2-chloro-4-hydroxyanthraquinone dans 50 parties d'une solution ammoniacale à 2 % de résine Hercules Resin B 106 de la Société Hercules jusqu'à ce que l'on atteigne une dimension moyenne de particules inférieure à  $5\ \mu$ . On recouvre le mélange avec une solution de 5 parties d'éthylcellulose dans 100 parties de sec-butanol saturé d'eau, on homogénéise au moyen d'un agitateur à disques dentés et on dilue progressivement par l'eau jusqu'à ce que la granulation soit terminée. Après décantation de la phase aqueuse et lavage à l'eau fraîche, on essore le produit, on le lave et on le sèche. Le produit obtenu se disperse facilement et totalement dans des encres d'impression qui contiennent des alcools ou des cétones comme solvants organiques et de l'éthylcellulose comme agent épaississant. Dans l'impression du papier avec ces encres d'impression, on obtient ainsi des supports intermédiaires pour l'impression par transfert, en particulier sur les fibres de polyamide.

Si l'on utilise au lieu de l'éthylcellulose la résine Mowital B30H de la Société Hoechst ou de l'acétobutyrate ou acétopropionate de cellulose soluble dans l'éthanol comme matière de support, on obtient des produits ayant de bonnes propriétés d'utilisation analogues.

Si l'on utilise comme résine de support la résine B 106 de la Société Hercules, on peut utiliser le produit résultant aussi bien dans les encres d'impression à base aqueuse que dans celles à base organique. Dans le premier cas, une addition de bases, telles que des alcalis et, en particulier, l'ammoniaque, est nécessaire lors de la dispersion.

Si l'on utilise au lieu des colorants ci-dessus mentionnés d'autres colorants de dispersion transférables et l'on opère par ailleurs comme indiqué ci-dessus, on obtient des produits de qualité analogue.

#### EXEMPLE 7

On broie 50 parties du colorant azoïque dérivé de nitrotoluidine et de  $\beta$ -naphtol dans 50 parties d'une solution à 5 % de résine Alresat KM 140 (Société Reichhold-Albert) dans l'ammoniaque aqueuse au moyen de 200 parties de perles de verre, jusqu'à ce que l'on atteigne une dimension de particules inférieure à 5  $\mu$ . Après séparation des corps de broyage et neutralisation, on recouvre la dispersion avec une bouillie de 10 parties de SMAC A (Société Van Baerle) dans 90 parties de méthyléthylcétone et on homogénéise. On dilue ensuite lentement par l'eau et on agite jusqu'à ce que la granulation soit terminée. Par décantation de la phase aqueuse, lavage, essorage et séchage du granulé, on obtient un produit qui se disperse facilement et totalement en milieu aqueux avec addition d'ammoniaque et qui peut être épaissi par l'hydroxyéthylcellulose, pour l'impression du papier ou des textiles ou également pour la teinture de textiles en bains aqueux.

#### EXEMPLE 8

On broie 40 parties d'indanthrone dans 60 parties d'une solution à 5 % de résine Alresat KM 150 (Société Reichhold-Albert) dans l'ammoniaque aqueuse avec 200 parties de billes d'oxyde de zirconium jusqu'à une dimension de particules de 1 à 2  $\mu$ . Après séparation des corps de broyage, on recouvre le mélange avec une solution de 10 parties de SMAC A (Société Van Baerle) dans 100 parties de méthyléthylcétone, on homogénéise avec un agitateur à disques dentés et ensuite on dilue par l'eau jusqu'à ce que la granulation soit terminée. On décante la phase aqueuse, on ajoute de l'eau fraîche, on laisse reposer pendant quelque temps, on essore le produit et on le sèche.

Le produit résultant se disperse facilement avec addition d'ammoniaque et peut être utilisé pour la teinture ou l'impression de textiles cellulosiques par des procédés connus.

Si l'on utilise au lieu du colorant cuivrique mentionné d'autres produits ne contenant pas d'agent de coupage, par exemple le colorant pour cuve orange C.I. 11, on obtient des produits de qualité analogue.

#### EXEMPLE 9

On broie 40 parties du complexe de chrome du colorant azoïque dérivé du nitroaminophénol et du  $\beta$ -naphtol dans 60 parties d'une solution à 5 % de résine Alresat KM 140 (Reichhold-Albert) dans l'ammoniaque aqueuse

avec 200 parties de sable quartzeux, jusqu'à atteindre une dimension de particules de 2  $\mu$ . Après séparation du sable, on ajoute 10 parties de chlorure de sodium, on recouvre le mélange avec une bouillie de 20 parties de béhénate de magnésium dans 100 parties de tert-butanol et on homogénéise. On dilue ensuite par l'eau jusqu'à granulation, on décante la phase aqueuse, on lave le granulat, on le filtre et on le sèche. La préparation se disperse bien et convient pour la pigmentation de polyoléfines ou de polyamides. Au lieu de tert-butanol, on peut aussi utiliser avec des résultats semblables le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène ou le diacétonalcool.

#### 10 EXEMPLE 10

On broie 30 parties de 2,5-(benzoxazolyl)-2'-thiofène dans 70 parties d'une solution à 10 % de résine Hercules Resin B 106 (de la Société Hercules) dans l'ammoniaque aqueuse avec 200 parties de perles de verre jusqu'à atteindre une dimension de particules d'environ 1  $\mu$ . Après séparation des corps de broyage, on recouvre le mélange avec une solution de 13 parties de résine Hercules Resin B 106 dans 100 parties de sec-butanol, on neutralise, on homogénéise, on dilue par l'eau jusqu'à granulation complète, on décante la phase aqueuse, on lave le granulat, on sépare le produit par filtration et on le sèche.

20 Le produit se disperse bien en milieu aqueux par addition d'alcalis. On peut l'utiliser pour l'éclaircissement des textiles, en particulier des fibres de polyamides.

#### EXEMPLE 11

25 On disperse dans l'ammoniaque aqueuse 50 parties de composant azoïque de copulation C.I. 2 dans 50 parties d'une solution de résine Alresat KM 140 (Reichhold-Albert). On recouvre ensuite le mélange avec une solution de 4 parties de résine Alresat KM 444 dans 100 parties de tert-butanol, on homogénéise dans un mélangeur, on neutralise, on dilue par l'eau jusqu'à granulation complète, on décante la phase aqueuse, on lave le granulé, on le sépare par filtration et on le sèche.

30 Le produit résultant ne produit pas de poussière, il s'écoule bien et se dissout facilement en milieu aqueux alcalin.

#### EXEMPLE 12

35 A une solution de 5 parties d'une solution ammoniacale à 20 % de SMA 1440 (de la Société Alcoa Chemical Company), 0,5 partie de Marlipal 1618/25 (Société Huls) et 0,2 partie de naphthalènesulfonate d'isopropyle dans 45 parties d'eau, on ajoute 50 parties du colorant obtenu par copulation de la o-anisidine sur le Naphthanilid CR de la Société demanderesse,

dans un broyeur à billes à agitateur avec 200 parties de billes d'oxyde de zirconium. On broie jusqu'à ce que l'on obtienne une dimension moyenne de particules de  $1\ \mu$  et on sépare les billes par filtration. Dans 80 parties de méthyléthylcétone, on dissout 10 parties d'une résine styrène-maléate  
5 (vendue sous le nom de SMAC A par la Société van Baerle). On ajoute cette solution à la dispersion de colorant et on agite ou on secoue jusqu'à ce que le colorant finement dispersé soit passé dans la phase organique et que la phase aqueuse n'ait plus qu'une couleur rouge pâle. On ajoute ensuite lentement 500 parties d'eau en une fois, en agitant ou en secouant le réci-  
10 pient. La phase organique se décompose dès l'addition de 50 parties d'eau en granulés fins. On les sépare par filtration, on lave et on sèche. On obtient un produit à 80 %, qui se disperse en solution aqueuse ammoniacale en une dispersion fine et stable.

Si l'on remplace le SMA 1440 par une quantité correspondante de  
15 résine Alresat KM 140 et le Marlupal par le produit Neolan-Salz P ou Invadin IFC de la Société Ciba-Geigy et en procédant par ailleurs comme décrit ci-dessus, on obtient un résultat analogue satisfaisant.

Si l'on utilise au lieu du colorant mentionné ci-dessus un mélange de deux colorants qui se forment par copulation de o- ou p-éthyl-  
20 aniline sur le 2',5'-diméthoxyanilide de l'acide 2,3-hydroxynaphtoïque, et si on procède par ailleurs comme décrit ci-dessus, on obtient un produit de qualité analogue. On obtient des résultats également bons si l'on utilise le colorant obtenu par copulation de l'anthranilate de méthyle avec le p-phénétidide de l'acide 2,3-hydroxynaphtoïque.

25 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de produits concentrés facilement dispersables en milieux aqueux et/ou organiques, sous forme de poudres non pulvérulentes ou de granulés, à partir de substances actives peu solubles à insolubles dans l'eau, caractérisé en ce que l'on broie au moins une substance active en présence d'un sel d'un acide résinique sous forme dissoute comme auxiliaire de broyage par des moyens mécaniques et/ou chimiques en milieu aqueux, jusqu'à ce que l'on atteigne une dimension moyenne de particules inférieure à  $5 \mu$ , on ajoute pendant ou après le broyage au moins un solvant organique ayant dans le milieu aqueux une solubilité limitée d'au moins 1 % et formant avec le milieu aqueux un système biphasé, on traite le système biphasé formé sous agitation turbulente avec au moins une matière de support de poids moléculaire élevé peu soluble à insoluble dans l'eau, on réduit par addition d'eau le volume de la phase organique qui contient la (ou les) matière(s) de support ou les substances actives jusqu'à ce que les particules du produit formées ne soient plus collantes et puissent être facilement séparées, on sépare les particules et on rince les particules séparées à l'eau et éventuellement on les sèche.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme substances aqueuses des colorants insolubles dans l'eau des éclaircissants optiques insolubles dans l'eau, des pigments ou des mélanges de ces substances actives.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme auxiliaire de broyage 0,5 à 20 % en poids, de préférence 1 à 20 % en poids, par rapport à la (ou aux) substance(s) active(s), d'au moins un sel soluble sous forme dissoute d'un copolymère ou produit de condensation d'acide maléique ou d'un dérivé d'acide maléique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise comme auxiliaire de broyage au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'un produit de condensation d'acide maléique avec un acide résinique et au moins un polyalcool, ou d'un copolymère d'acide maléique avec au moins un composé oléfinique, en effectuant le broyage de préférence en présence de 5 % en poids au plus, par rapport à la (ou aux) substance(s) active(s), d'un agent dispersant ou d'un agent mouillant anionique ou non ionogène ou de leurs mélanges.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue le broyage à une concentration en subs-

tance active de 20 à 60 % en poids, par rapport au milieu aqueux, par broyage humide avec du sable, des billes ou des cylindres.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant organique un alcool, une  
5 cétone, un aldéhyde, un ester, un éther, un nitrile ou un nitroalcane ou un mélange de ces solvants, le ou les solvants ayant de préférence une solubilité dans l'eau de 10 à 50 % en poids.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caracté-  
10 risé en ce que l'on utilise comme milieu aqueux de l'eau contenant un électrolyte et comme solvant organique un solvant totalement miscible avec l'eau pure, qui a avec l'eau contenant un électrolyte une solubilité limitée d'au moins 1 %, de préférence de 10 à 50 %.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise comme matière(s) de support un ester ou  
15 éther de la cellulose, un acétal polyvinylique, une polyoléfine, un polyamide, un polyuréthane, un polyester, un composé polyacrylique, un composé polyvinylique, une résine synthétique acide ou basique, qui peut se transformer en une forme soluble dans l'eau, ou un mélange de ces matières de support.

20 9. Produit facilement dispersable dans les milieux aqueux et/ou organiques, sous forme d'une poudre sans poussière s'écoulant bien, caractérisé en ce qu'il est préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

10. Produit selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient  
25 20 à 90 % en poids de substance(s) active(s).

11. Utilisation d'un produit selon la revendication 9 ou 10, pour la préparation d'une dispersion fine de substance(s) active(s) dans un milieu aqueux ou organique.